

PAT-NO: JP407109163A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07109163 A

TITLE: PRODUCTION OF HYDRAULIC COMPOSITION
AND PRODUCTION OF EXTRUSION-MOLDED ARTICLE OF HYDRAULIC
COMPOSITION

PUBN-DATE: April 25, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HONDA, YUZURU

KIMURA, HAJIME

KOMATSU, SHIGENORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TORAY IND INC

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP05255743

APPL-DATE: October 13, 1993

INT-CL (IPC): C04B028/18, B28B003/20 , C04B014/04 ,
C04B016/02 , C04B024/26

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a production method capable of largely widening the extrusion width of the extrusion molding of a hydraulic composition, excellent in crack resistance of the extrusion-molded article, and enabling the increase of the strengths of the width direction and the extrusion direction of the article and the reduction of their variations.

CONSTITUTION: At first, coarse silica powder having average particle diameter of $\geq 100\mu\text{m}$ and a mixture of pulps are mixed and stirred to open the pulps. Then, this is compounded with fine silica powder, a hydraulic inorganic material and a reinforcing material and dispersed. The dispersed mixture is further compounded with an emulsion of an acrylic polymer containing carboxylic groups in the molecule and having an alkali-thickening property and mixed to obtain the hydraulic composition. In the extrusion molding apparatus, a taper-shaped flowing way 2 is placed between the front end 1a of a cylinder and a nozzle 3 and further a baffleplate 4 is placed at the boundary between the nozzle 3 and the taper-shaped flowing way 2. The baffleplate 4 serves to widen a hydraulic composition and at the same time homogenize the flow of the hydraulic composition.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07109163 A**(43) Date of publication of application: **25 . 04 . 95**

(51) Int. Cl

C04B 28/18
B28B 3/20
C04B 14/04
C04B 16/02
C04B 24/26
//(C04B 28/18 , C04B 14:38 , C04B
14:04 , C04B 16:06 , C04B 24:38 ,
C04B 24:26)

(21) Application number: **05255743**(22) Date of filing: **13 . 10 . 93**(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **HONDA YUZURU**
KIMURA HAJIME
KOMATSU SHIGENORI

(54) **PRODUCTION OF HYDRAULIC COMPOSITION**
AND PRODUCTION OF EXTRUSION-MOLDED
ARTICLE OF HYDRAULIC COMPOSITION

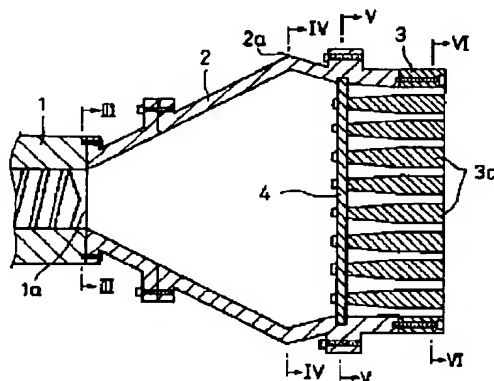
composition and at the same time homogenize the flow of
the hydraulic composition.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a production method capable of largely widening the extrusion width of the extrusion molding of a hydraulic composition, excellent in crack resistance of the extrusion-molded article, and enabling the increase of the strengths of the width direction and the extrusion direction of the article and the reduction of their variations.

CONSTITUTION: At first, coarse silica powder having average particle diameter of $\approx 100\mu\text{m}$ and a mixture of pulps are mixed and stirred to open the pulps. Then, this is compounded with fine silica powder, a hydraulic inorganic material and a reinforcing material and dispersed. The dispersed mixture is further compounded with an emulsion of an acrylic polymer containing carboxylic groups in the molecule and having an alkali-thickening property and mixed to obtain the hydraulic composition. In the extrusion molding apparatus, a taper-shaped flowing way 2 is placed between the front end 1a of a cylinder and a nozzle 3 and further a baffleplate 4 is placed at the boundary between the nozzle 3 and the taper-shaped flowing way 2. The baffleplate 4 serves to widen a hydraulic



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109163

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 25 日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 28/18				
B 2 8 B 3/20	Z			
C 0 4 B 14/04	Z			
16/02	Z			
24/26	D			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-255743

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 10 月 13 日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 本田 譲

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 木村 元

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小松 重徳

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

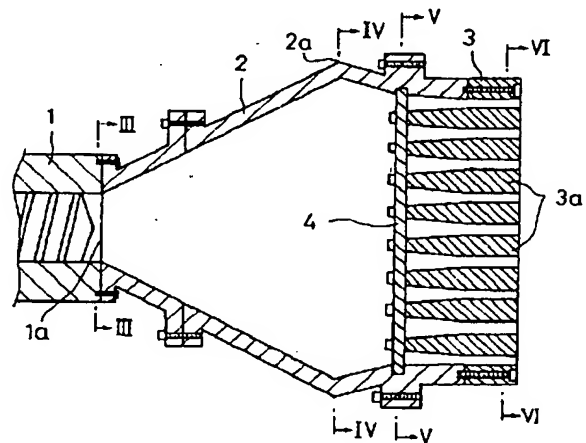
(74) 代理人 弁理士 長門 侃二

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物の製造方法および水硬性組成物の押出成形体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 水硬性組成物の押出成形時に大幅な拡幅が可能であり、また、得られた押出成形体が耐爆裂性に優れるとともに、その幅方向と押出方向における強度を高くでき、かつそのばらつきを小さくすることができる押出成形体を製造する方法と、そのための水硬性組成物の製造方法を提供する。

【構成】 この水硬性組成物は、最初に、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の粗大シリカと、バルブの混合物とを混合、攪拌してバルブを解繊した後に、微細シリカ、水硬性無機物、補強材を混合、分散させ、さらに、カルボキシル基を分子内に有しかつアルカリ増粘性を有するアクリル系重合体のエマルジョンを添加、混合して製造される。また、押出成形体の製造方法においては、押出成形装置として、そのシリンダ先端 1a とノズル 3 との間にテーパー状流路 2 が介装され、かつ、ノズル 3 とテーパー状流路 2 との境界部に抵抗板 4 が配設された押出成形装置を用い、前記抵抗板 4 で、水硬性組成物を拡幅するとともに水硬性組成物の流れを均一化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の微細シリカ $5\sim 25$ 重量%と、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の粗大シリカ $10\sim 30$ 重量%とを含む水硬性無機物 100 重量部に対し、バルブ $0.5\sim 5$ 重量部、および、分子内にカルボキシル基を有し、かつアルカリ増粘性を有するアクリル系重合体のエマルジョンを前記アクリル系重合体の重量に換算して $0.1\sim 0.5$ 重量部配合して水硬性組成物を製造する際に、前記粗大シリカと前記バルブとを混合、攪拌して前記バルブを解繊した後、前記エマルジョン以外の成分を添加して混合、分散させ、さらに、前記エマルジョンを分散させた水を添加、混合することを特徴とする、水硬性組成物の製造方法。

【請求項2】 前記アクリル系重合体が、アクリル酸またはメタクリル酸の共重合体である、請求項1の水硬性組成物の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2の水硬性組成物を押出成形する際に、押出成形装置として、そのシリンダ先端とノズルとの間にテーパ状流路が介装され、かつ、前記ノズルと前記テーパ状流路との境界部に抵抗板が配設された押出成形装置を用い、前記抵抗板で、水硬性組成物を拡幅するとともに前記水硬性組成物の流れを均一化することを特徴とする、水硬性組成物の押出成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水硬性組成物の製造方法とそれを用いた押出成形体の製造方法に関し、さらに詳しくは、補強材を含有する水硬性組成物を押出成形するときに、押出成形体が大幅に拡幅され、同時に機械的強度や表面平滑性も良好な状態にすることができ、とくに、建築用の壁材、屋根材、床材などや、土木用のパネル、トラフなどの水硬性板材の製造に適用して有効な水硬性組成物の製造方法とそれを用いた押出成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】セメントや石膏などの水硬性無機物の補強材としては、従来、石棉が多用されていた。しかしながら、最近では、石棉公害が問題になっているため、この石棉に代えて、たとえば、ガラス繊維、炭素繊維、ロックウールなどの無機繊維；ポリアクリルニトリル系、ポリオレフィン系、ポリビニルアルコール系などの有機合成繊維；麻、木材バルブなどの有機天然繊維；雲母、滑石、緑泥石、炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、ワラストナイトなどの粉末を補強材として実用化するための検討が進められている。

【0003】しかしながら、上記したような補強材は、いずれも石棉に比べて大径であり、しかも保水性や親水性が小さいので、これらの補強材を配合した水硬性組成物を押出成形するときは、円滑な押出成形が実現しにく

いという問題がある。このような問題は、水硬性組成物に、さらにメチルセルロースのようなセルロース誘導体を多量に添加すれば、ある程度解決することができる。

【0004】しかしながら、セルロース誘導体を多量に添加すると、押出成形の過程における水硬性や、押出成形体の性能に悪影響をもたらすだけではなく、セルロース誘導体は高価であるため、得られた製品の製造コストを大幅に引き上げるという問題が発生する。このような問題を解決するために、たとえば、特開平2-229748号公報には、ポリアクリル酸もしくはポリアクリル酸の誘導体と亜鉛華、またはポリアクリル酸もしくはポリアクリル酸の誘導体とアルミノケイ酸塩ガラスを添加混合して押出成形する方法が開示されている。

【0005】この方法の場合、保水性や親水性の大きい石棉を含有する水硬性組成物に対してはある程度の効果を期待することができる。しかしながら、無石棉の場合には、水硬性組成物の保水性や粘着性が充分とはいえず、そのため、押出成形時の成形圧は低くならざるを得ず、その結果、得られた成形体の保形性や表面平滑性が悪くなるという問題が生じてくる。

【0006】また、特開平4-144949号公報には、セルロース誘導体とアクリルアミドの共重合体とからなる無石棉系セメント押出成形用混和剤が開示されている。しかしながら、この混和剤はアルカリ増粘性を示す重合体のエマルジョンでないため、水硬性組成物への添加時における粘性が高く、押出成形する水硬性組成物の各成分間の隙間に充分滲透しない。その結果、得られた成形体の保形性と表面平滑性は悪くなり、さらに機械的強度が低くなる。

【0007】一方、押出成形機で幅広の補強繊維入りセメント板を押出成形する場合には、その押出成形機のダイスに下方から調整ブロックを出し入れすることにより、ダイス内のセメント材料の流れを当該ブロックにて規制し、もって幅広の板体として押出成形するということが一般に行われている。しかしながら、この方法においては、流れ規制できる領域が狭いため、用いる押出成形機のシリンダ幅の2～3倍程度にしか拡幅できないという問題がある。また、この方法の場合は、セメント材料の流れをブロックでせき止めることになるので、セメント材料に乱流が発生し、押出成形後の板材は蛇行するという虞れがある。

【0008】このような問題に対し、実開平1-64403号公報には、シリンダの先端に取り付けられるノズルにテーパ状流路を形成し、このテーパ状流路の内部全体に整流板を流れ方向に配置してセメント材料を拡幅する構造のダイスが開示されている。このダイスを用いると、押出成形する材料の流れは均一になる。しかしながら、押出成形後に得られる板材は、後加工の時点で、押出方向に亀裂が発生しやすくなる。これは、配置されている整流板の長さが長いので、整流板によって分割され

3

た材料が拡幅後にノズルの出口で再び合流したときでも、分割された各材料間における相互結着の状態が悪くなるからである。

【0009】また、この方法の場合、シリンダから吐出したセメント材料を長い整流板で分割するのであるから、当然にも、そのときの成形圧は高くなり、そのため押出成形装置に多大な負荷がかかりやすくなる。このような問題に対しては、実開昭60-51012号公報に、テーパ状流路内に、押出方向における断面形状が流線形をなし、長さが短い水平整流板と垂直整流板を配置して拡幅する構造の短管が開示されている。

【0010】この構造の短管を用いると、分割された材料間における相互結着の状態は良好になり、また押出成形機に対する負荷も前記した先行技術に比べて軽減する。しかしながら、材料を複数枚の整流板で分割することは、先行技術の場合と変わることはないため、依然として成形圧は高く、押出成形機への負荷が大幅に低減するということはない。同時に、シリンダから吐出された材料は拡幅するときの影響を受け、得られた板状の幅方向における曲げ強度が、押出方向における曲げ強度よりも低くなるという問題も発生してくる。

【0011】このように、セメント材料のような水硬性組成物の押出成形時にその拡幅効果を重視すると、得られた板材は後加工の時点で長手方向に亀裂が発生したり、また、押出成形機の成形圧が上昇したりする。そして、シリンダから吐出した材料が拡幅するときの影響により、得られた板材の幅方向における曲げ強度が、押出方向における曲げ強度よりも著しく低くなるという問題が発生している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、補強材を含む水硬性組成物を押出成形する際における上記した問題を解決し、低い成形圧であっても、押出成形している水硬性組成物を従来に比べて大幅に拡幅でき、また流れを均一に制御することができ、得られた押出成形体の幅方向と押出方向における曲げ強度が均一でかつ大きくすることができる、押出成形用の水硬性組成物を製造する方法と、その水硬性組成物の押出成形体の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために、本発明においては、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の微細シリカ5～25重量%と、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の粗大シリカ10～30重量%とを含む水硬性無機物100重量部に対し、バルブ0.5～5重量部、および、分子内にカルボキシル基を有し、かつアルカリ増粘性を有するアクリル系重合体のエマルジョンを前記アクリル系重合体の重量に換算して0.1～0.5重量部配合して水硬性組成物を製造する際に、前記粗大シリカと前記バルブとを混合、攪拌して前記バルブを解繊した後に、前記エマ

4

ルジョン以外の成分を添加して混合、分散させ、さらに、前記エマルジョンを分散させた水を添加、混合することを特徴とする、水硬性組成物の製造方法が提供され、また、前記した水硬性組成物を押出成形する際に、押出成形装置として、そのシリンダ先端とノズルとの間にテーパ状流路が介装され、かつ、前記ノズルと前記テーパ状流路との境界部に抵抗板が配設された押出成形装置を用い、前記抵抗板で、水硬性組成物を拡幅するとともに前記水硬性組成物の流れを均一化することを特徴とする水硬性組成物の押出成形体の製造方法が提供される。

【0014】本発明において製造される押出成形用水硬性組成物は、上記した各成分を必須成分として構成されるが、その製造方法における特徴は、各成分の配合手順を規定したところにある。まず、水硬性組成物の主原料は、石灰質原料とけい酸質原料とからなる水硬性無機物である。

【0015】主原料の一方を構成する石灰質原料としては、たとえば、ポルトランドセメント、アルミナセメントのような単味セメント；高炉セメントのような混合セメント；膨張セメントのような特殊セメント；をあげることができる。また、他方のけい酸質原料としては、たとえば、けい砂、けい石粉のような結晶性シリカ；フライアッシュ、シリカヒューム、高炉スラグ、けいそう土のような非結晶性シリカ；をあげることができる。

【0016】結晶性シリカ、非結晶性シリカのいずれを使用する場合であっても、本発明で用いる水硬性無機物においては、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の微細シリカが5～25重量%と平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の粗大シリカが10～30重量%含まれていることを必要とする。上記粗大シリカは、後述するように、水硬性組成物の調製時にまず最初にバルブと一緒に高速攪拌されるが、このとき、この粗大シリカはバルブの単繊維の相互間の隙間にまで侵入してバルブ全体を単繊維レベルにまで解繊する。

【0017】その結果、水硬性組成物全体の混練時におけるバルブのファイバボール化が極力防止され、全体の均一混練が進行するので、押出成形体の強度においてバルブが果たす強度寄与率が高くなるという効果が得られる。平均粒径が $100\mu\text{m}$ より小さいシリカでは上記した効果が十分に発揮されない。また、使用する粗大シリカの量が、得られる水硬性無機物における含有量として10重量%よりも少ない量である場合は、バルブの解繊と両者の均一な分散が充分に進まず、その結果、押出成形体の強度や耐爆裂性はあまり向上しない。バルブの解繊に使用する粗大シリカの量が、水硬性無機物における含有量として30重量%より多い量である場合には、バルブの解繊は進行するものの、得られる押出成形体における機械的強度の大幅な向上は期待できない。このようなことから、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以上の粗大シリカの量

は、水硬性無機物における含有量として10~30重量%、好ましくは15~25重量%に限定される。

【0018】一方、平均粒径20 μ m以下の微細シリカは、前記した粗大シリカと併用されることにより、押出成形体の機械的強度や耐爆裂性の向上に資する。また、後述するアクリル系重合体のエマルジョンと併用されることにより、押出成形体の保形性や表面平滑性の向上に資する。水硬性無機物における上記微細シリカの含有量が5重量%より少ない量である場合は、上記した効果が十分に発揮されず、また25重量%より多くなると、押出成形体の耐爆裂性の低下が引き起こされるようになる。水硬性無機物における好ましい含有量は、12~20重量%である。

【0019】なお、これらのシリカは通常不定形の粒状物であるが、丸みを帯びた形状のものよりも角張った形状のものをを用いることが好ましい。とりわけ、粗大シリカの場合は、パルプの解繊を促進するので有効である。水硬性無機物を調製するときの石灰質原料とけい酸質原料との混合割合はとくに限定されるものではないが、通常、後者1重量部に対し、前者を約0.5~約1.2倍量の範囲で混合される。

【0020】石棉に代わる補強材としては、たとえば、ガラス繊維、炭素繊維、ロックウールなどの無機繊維；ポリアクリルニトリル系、ポリオレフィン系、ポリビニルアルコール系などの有機合成繊維；麻、木材パルプなどの有機天然繊維；ワラストナイト、チタン酸カリウム、エデナイトなどの繊維状粉末；をあげることができる。そのときの添加量は、前記した水硬性無機物100重量部に対し、1~30重量部、好ましくは5~20重量部にする。この添加量が少なすぎると、押出成形体に対する充分な補強効果が得られず、また多すぎると、押出成形時における成形圧が著しく高くなり、その結果、押出成形体の表面品位が低下しはじめるからである。

【0021】本発明の水硬性組成物の調製時においては、上記した各種の補強材のうちパルプを必須成分として配合する。このパルプとしては、たとえば、広葉樹パルプ、針葉樹パルプ、古紙パルプ、麻、竹パルプのように、セルロース繊維の集合体であれば何であってよい。このパルプの配合量は、前記した水硬性無機物100重量部に対し、0.5~5重量部に設定される。配合量が0.5重量部よりも少なくなると、得られた押出成形体の耐爆裂性の向上効果が小さくなり、また5重量部よりも多くなると、水硬性組成物への均一分散が行いづらくなって、押出成形体の機械的特性の低下を招きやすくなる。パルプの好ましい配合量は、水硬性無機物100重量部に対し、1~3重量部である。

【0022】また、これらの補強材のうち、ワラストナイトは好ましい補強材である。ワラストナイトを補強材として用いる場合は、前記した水硬性無機物100重量部に対し、1~30重量部、目的によっては、5~20

重量部含有させることが好ましい。水硬性組成物の調製時には、さらに、水溶性のセルロース誘導体と後述するアクリル系重合体のエマルジョンが添加される。

【0023】まず、水溶性のセルロース誘導体は、押出成形時に、水硬性組成物に保水性を付与し、各成分間における結合力を高める働きをする。このような水溶性のセルロース誘導体としては、たとえば、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルエチルメチルセルロースなどをあげることができる。これらは、それぞれ、単独で用いてもよいし、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0024】このセルロース誘導体の添加量は、水硬性組成物の前記した水硬性無機物100重量部に対し、0.3~3重量部であることが好ましい。とくに好ましくは、水硬性無機物100重量部に対し、0.5~1重量部に設定される。この添加量が少なすぎると、水硬性組成物に充分な保水性を付与することができない場合があり、また逆に多すぎると、水硬性組成物の流動性が低下して、得られた押出成形体の耐爆裂性の低下が引き起こされるようになる。

【0025】つぎに、アクリル系重合体のエマルジョンは、上記した水溶性のセルロース誘導体が水に溶解すると粘性が著しく増加して水硬性組成物の各成分間の間隔に浸透しにくくなることを防止する働きをする。用いるアクリル系重合体は、分子内にカルボキシル基を有し、かつ、アルカリ増粘性を示すものである。当然、水に不溶性であり、水とエマルジョンを形成するものである。

【0026】ここで、アルカリ増粘性とは、このアクリル系重合体と水とからなるエマルジョンが、たとえばセメントのアルカリ、すなわちpH9~13のアルカリに接触すると中和され、アクリル系重合体が水に可溶性となってエマルジョンの粘性を上昇させる性質のことをいう。このアクリル系重合体のエマルジョンは、その粘性が低いので水硬性組成物を構成する各種の補強材や混和剤の間隙にまで浸透し、そして前記水硬性無機物のアルカリによって増粘したのち、他の添加成分であるセルロース誘導体との相乗効果によって、各成分間における滑性や粘着力を増加せしめ、もって円滑な押出成形を可能にする。

【0027】このような働きをするアクリル系重合体としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸のような不飽和カルボン酸と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、イタコン酸エステル、マレイン酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリルのようなビニル系モノマーとの共重合体をあげることができる。

【0028】上記した共重合体においては、不飽和カルボン酸およびビニル系モノマーのそれぞれの単量体が2種以上共重合したものであってもよい。上記不飽和カル

ボン酸のうち、アクリル酸またはメタクリル酸は、高分子量のアクリル系重合体を合成できたり、また、アルカリ増粘性に富むアクリル系重合体を合成することができるので好適である。

【0029】アクリル系重合体におけるこの不飽和カルボン酸の共重合量は3~80重量%であることが好ましく、とくに30~60重量%であることが好ましい。不飽和カルボン酸の共重合量が上記した範囲を外れると、得られたアクリル系重合体のアルカリ増粘性は向上しにくくなる。または、安定なエマルジョンの形成が実現しにくくなる。

【0030】また、アクリル系重合体に保水性を付与するために、たとえば、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、ジビニルメタンのような官能性2重結合を分子内に有する単量体を2種以上共重合させてもよい。その場合、単量体を共重合させる方法としては、とくに限定されるものではなく、通常の重合方法、たとえば乳化重合を適用することもできる。

【0031】単量体を乳化させるための乳化剤としては、たとえば、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、脂肪酸アミン硫酸塩類、脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類のようなアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類のようなノニオン系界面活性剤をあげることができる。そして、重合開始剤としては、公知の過酸化物の外に、レドックス触媒のような通常のラジカル重合用開始剤をあげることができる。

【0032】用いるアクリル系重合体の分子量は、高分子量であればあるほどアルカリ増粘性が高まるので好ましいが、他方では、あまり高分子量になると、エマルジョンの安定性が悪くなるので、その分子量は、重量平均分子量として50万~200万の範囲に設定されていることが好ましい。このアクリル系重合体の添加量は、前記した水硬性無機物100重量部に対し、0.05~20重量部であることが好ましい。とくに好ましくは、水硬性無機物100重量部に対し0.1~0.5重量部である。

【0033】この添加量が少なすぎると、十分なアルカリ増粘性が発揮されず、押出成形体の良好な保形性と表面平滑性が実現しづらくなり、また逆に多すぎると、押圧成形時の成形圧が高くなって安定した押出成形が行いづらくなるからである。なお、前記した水溶性のセルローズ誘導体を水硬性組成物の各成分間の空隙に浸透させるためには、上記したエマルジョンに加えて、脂肪族重合体のスルホン酸塩やカルボン酸塩、とくに共役ジエン系重合体のスルホン酸塩を浸透剤として併用することが好ましい。

【0034】また、水硬性無機物に、たとえば、押出成形時における水硬性組成物の流動性(成形性)を向上さ

せる、滑石(タルク)、雲母(マイカ)、緑泥石などの滑材;押出成形時の保水性を向上させる、セピオライト、ベントナイト、ゼオライトのような無機鉱物、アクリル系重合体やデンブンのような高吸水性樹脂;押出成形体を軽量にする、バーライト、シラスバルーン、ガラスバルーン、合成樹脂の発泡ビーズ;を添加してもよい。

【0035】本発明の水硬性組成物を製造する際には、まず、粗大シリカとバルブをミキサーに入れて全体を高速攪拌することによりバルブを解繊し、同時に両者を均一に分散・混合する。ついで、ここに、水硬性無機物の他の成分である石灰質原料と、微細シリカと、補強材などの他の成分を投入して、全体を混合する。かくして、バルブが単繊維になるまで解繊された粉体混合物が得られる。

【0036】その後、この粉体混合物に前記したエマルジョンが分散されている水を添加して全体を混練する。得られた混練物は、バルブのファイバボールの発生が抑制され、また、各成分間の空隙にまでエマルジョンが浸透して各成分間の結合力は向上しており、流動性も良好な状態にある。

【0037】本発明においては、以上のようにして製造された水硬性組成物を押出成形して、機械的強度が優れた押出成形体が製造される。図1、および図1のII-II線に沿う断面図である図2で示したように、この押出成形装置には、シリンダ1の先端に、後述するテーバ状流路2を介して、複数個の中子3aを内蔵するノズル3が装着されている。そして、テーバ状流路2とノズル3との境界部は抵抗板4で仕切られている。

【0038】ここで、シリンダ1の先端は、図2のIII-III線に沿う断面図である図3に示したように、直径がD、で断面積がS、である吐出口1aになっている。テーバ状流路2は、図2で示したように、下流側にいくほど拡幅して地点2aで最大幅となって、それ以降は抵抗板4との境界部まで縮幅していく、そして、地点2aにおける断面形状は、図2のIV-IV線に沿う断面図である図4に示したように、幅方向の長さがD、で面積がS、の長方形になっている。

【0039】抵抗板4は、図2のV-V線に沿う断面図で示したように、幅方向の長さがD、であり、かつ中子3aとその支持部3aとの部分を除いた面積がS、であるような断面形状になっている。そして最後に、ダイス3は、図2のVI-VI線に沿う断面図である図6に示したように、幅方向の長さがD、であり、かつ、中子3aの部分を除いた面積がS、であるような断面形状になっている。

【0040】本発明の押出成形装置の場合、シリンダ1の吐出口1a、テーバ状流路2、抵抗板4、ノズル3の上記した形状仕様において、D、~D、の間では、D、>D、>D、の関係が満たされ、かつ、S、~S、

、の間では、 $S_1 > S_2 > S_3$ の関係が満たされるように、前記した混練物（水硬性組成物）の押出流路が設計されている。

【0041】したがって、シリンダの吐出口1aから吐出された混練物は、最初は、 $S_1 > S_2$ であるため、テーパ状流路2の幅中央の部分移動するが、 S_1 よりも小断面積（ S_1 ）の抵抗板4に達すると、抵抗板4による抵抗を受けることによりテーパ状流路2の中に拡幅した状態で充満して均一化する。そして、 S_1 は S_2 よりも小断面積であるため、テーパ状流路2内に均一に充満している混練物は、緻密化されると同時に、均一な流れとなってダイス3から所望形状になって押し出されていく。

【0042】このように、上記した構造の押出成形装置を用いることにより、シリンダから吐出した水硬性組成物を均質な状態で拡幅することができ、それゆえ、成形圧は混練物の押出速度に無関係かつ低くなり、また、押出成形体の幅方向および押出方向における強度のばらつきを小さくすることができる。このようにして押出成形された押出成形体は、つぎに養生して水和硬化させる。

【0043】このとき、押出成形体は、押出成形装置のダイスを所望するダイスに変えることにより、板状物、柱状物、筒状物など任意の形状にすることができる。また、養生方法としては、押出成形物の種類に応じて、自然養生、蒸気養生、オートクレーブ養生、またはそれらを適当に組み合わせた方法を採用することができる。

【0044】

【発明の実施例】

実施例1

ポルトランドセメント65重量部、平均粒径 $200\mu\text{m}$ のけい砂17.5重量部、およびA-3シリカ（商品名、平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、富士タルク（株）製）17.5重量部とからなる水硬性無機物100重量部を用意した。

【0045】まず、上記けい砂17.5重量部とバルブ1.8重量部とをアイリッヒミキサー（日本アイリッヒ（株）製、型式RV-02）に入れて1400rpmの攪拌速度で4分間高速攪拌した。ついで、ここに、ワラストナイト7.5重量部、タルク7.5重量部、繊維長6mmのポリプロピレン繊維0.5重量部、およびメトロース90SH30000（商品名、信越化学工業（株）製のヒドロキシプロピルメチルセルロース粉末）1重量部を入れて全体を混合した。

【0046】得られた粉体混合物に、アクリル酸の共重合量が45重量%であるアクリル系重合体（重量平均分子量約80万）のエマルジョンが上記水硬性無機物に対しアクリル系重合体の換算量にして0.2重量部分散されている水を、同じく水硬性無機物に対し28重量部添加し、全体をニーダで混練した。一方、 D_1 : 160mm、 S_1 : 201cm^2 の吐出口、 D_2 : 700mm、 S_2 : 700cm^2 、 D_3 : 630mm、 S_3 : 18cm^2 、 D_4 : 6

10mm、 S_4 : 180cm^2 の仕様をもつ、図1、図2で示した押出成形装置を用いて、上記した混練物の押出成形を行った。このときの成形圧は $17\sim 18\text{kg/cm}^2$ であった。幅610mm、厚み60mmで、断面に幅58mm、高さ30mmの中空部が横1列に8個並んでいる中空板材が得られた。すなわち、吐出口1aに比べて約4倍に拡幅された。

【0047】得られた中空板材を、温度 70°C の飽和蒸気圧下で4時間かけて1次養生したのち、温度 180°C の飽和蒸気圧下で9時間かけてオートクレーブ養生して水和硬化した。ついで、この水和硬化物を、幅方向、押出方向に切り出して、それぞれ、長さ150mm、幅50mm、厚み14mmの中実試験体とした。この試験体の絶乾状態下における曲げ強度（スパン長10cm）は、幅方向で 251kg/cm^2 、押出方向で 258kg/cm^2 であった。

【0048】また、この押出成形体につき、 $70^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 700°C まで加熱し、その温度で10分間保持したのち、室温（約 20°C ）まで除冷して表面状態を観察し耐爆裂性を評価した。表面に若干のひび割れはみられたものの、押出成形体は原形をとどめ、爆裂はほとんど発生していなかった。

【0049】比較例1

平均粒径 $200\mu\text{m}$ のけい砂は用いず、A-3シリカのみをけい酸質原料としてを用いたことを除いては、実施例と同様にして同寸法の中空板材を押出成形した。このときの成形圧は $14\sim 15\text{kg/cm}^2$ であった。実施例と同様の養生を行い、同様の条件で試験体の曲げ強度を測定した。幅方向では 261kg/cm^2 、押出方向では 266kg/cm^2 であった。

【0050】この押出成形体につき、実施例と同様の条件で耐爆裂性評価を行った。爆裂が発生して、押出成形体は全く原形をとどめなかった。

比較例2

アクリル系重合体のエマルジョンを用いなかったことを除いては、実施例と同様にして同寸法の中空板材を押出成形した。このときの成形圧は $20\sim 22\text{kg/cm}^2$ であった。

【0051】実施例と同様の養生を行い、同様の条件で試験体の曲げ強度を測定した。幅方向では 234kg/cm^2 、押出方向では 235kg/cm^2 であった。

比較例3

抵抗板を配置しなかったこと、 D_1 : 300mm、 S_1 : 114cm^2 のダイスを用いたことを除いては、実施例と同様にして幅330mm、厚み60mmの中空板材を押出成形した。このときの成形圧は $20\sim 22\text{kg/cm}^2$ であった。実施例と同様の養生を行い、同様の条件で試験体の曲げ強度を測定した。幅方向では 208kg/cm^2 、押出方向では 256kg/cm^2 であった。

【0052】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明方

11

法によれば、低い成形圧で水硬性組成物を大幅に拉幅して押出成形することができ、そして、機械的強度が高く、しかも耐爆裂性に優れた押出成形体を製造することができる。これは、水硬性組成物の調製時に、最初に粗大シリカとバルブとの混合物を高速攪拌してバルブを解繊し、かつ、所定量の微細シリカを配合し、また、水溶性セルロース誘導体とアクリル系重合体のエマルジョンを配合することにより、各成分間の結合力を高め、流動性を高めたことがもたらす効果である。

【0053】また、押出成形時には、用いる押出成形装置のテーバ状流路とダイスとの境界部に抵抗板を配置して、押し出されつつある水硬性組成物の流れを均一にし、かつ拉幅させるようにしたことがもたらす効果でもある。

【図面の簡単な説明】

12

*【図1】本発明方法で用いる押出成形装置の先端部構造を示す断面図である。

【図2】図1のII-II線に沿う断面図である。

【図3】図2のIII-III線に沿う断面図である。

【図4】図2のIV-IV線に沿う断面図である。

【図5】図2のV-V線に沿う断面図である。

【図6】図2のVI-VI線に沿う断面図である。

【符号の説明】

1 押出成形装置のシリンダ

1a シリンダ1の吐出口

2 テーバ状流路

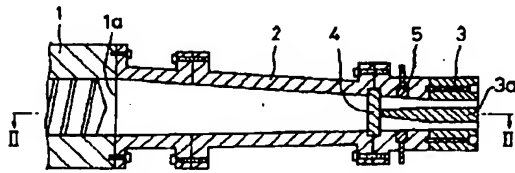
2a テーバ状流路2の最大幅の部分

3 ダイス

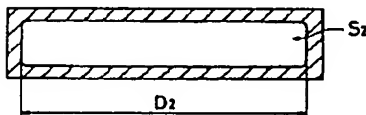
3a ダイス3の中子

* 4 抵抗板

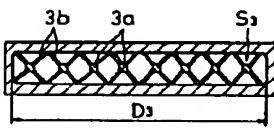
【図1】



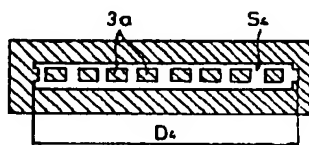
【図4】



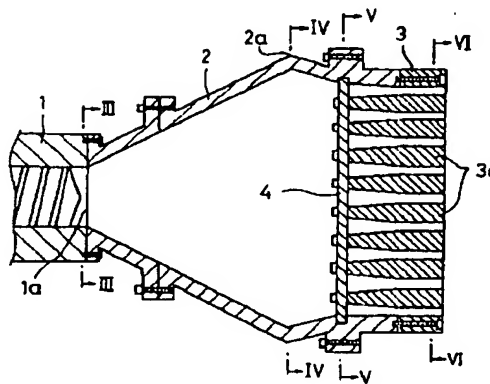
【図5】



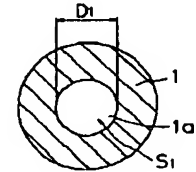
【図6】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

//C 04 B 28/18

14:38

14:04

16:06

24:38

24:26)

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

Z

Z

Z

D